

リン酸化酵母を用いた環境水中からのレアアースの選択的回収

尾島 由紘

大阪公立大学大学院工学研究科

概要

研究代表者は、先行研究において元来優れた金属イオン吸着材である酵母をさらにリン酸化することで金属吸着効率を向上させ、金属イオン混合溶液からのレアアースイオンの選択的回収を達成した。そこで本研究では、このリン酸化酵母の実用性を検証するために、海水や温泉水などの環境水中に含まれる微量のレアアースイオンの選択的な濃縮と回収について検討した。

まずは市販のパン酵母を食品添加物であるトリメタリン酸ナトリウムと反応させることでリン酸化酵母を作製した。合成海水を用いた吸着実験においては、海水の陽イオン組成を模して調製した溶液 (Na^+ 10000 ppm, Mg^{2+} 1000 ppm, K^+ と Ca^{2+} 500 ppm) に、レアアースであるジスプロシウムイオン Dy^{3+} を 5 ppm 添加した合成海水から Dy^{3+} の選択的回収を試みた。合成海水に 0.01 M となるように塩酸を添加すると他のイオンは吸着せず、 Dy^{3+} が優先的にリン酸化酵母に吸着する条件となることを明らかにした。さらに添加するリン酸化酵母の量を増やすとほぼ 100% の効率で、合成海水中から低濃度の Dy^{3+} を選択的に回収することができた。

続いて、玉川温泉の実温泉水に含まれるレアアースイオンを吸着対象とした。大噴と呼ばれる源泉から得られた温泉水には、モル濃度に換算するとレアアースの約 20000 倍以上のアルミニウムイオン Al^{3+} や鉄イオン Fe^{2+} が含まれている。この実温泉水からのレアアースイオンの選択的濃縮と回収を試みた。玉川温泉水は強酸性であるため、まずは水酸化ナトリウムを 0.1 M となるように添加すると、レアアースイオンは溶けたままだが、 Al^{3+} や Fe^{2+} が水酸化物の沈殿となり除去できることが分かった。特に Al^{3+} はレアアースイオンと同じ 3 価であり、リン酸化酵母を用いて吸着する際に最も競合することから、pH 調整は有効な前処理と考えられた。前処理を行った温泉水に対して、リン酸化酵母を用いて吸着を行ったところ Dy^{3+} や La^{3+} などのレアアースの他に、残存していた Al^{3+} なども同時に吸着された。そこで、吸着した酵母から塩酸を用いて金属イオンの脱離を行ったところ、レアアースイオンのみが高効率に脱離したため、脱離後の溶液中にレアアースを選択的に 10 倍以上濃縮することに成功した。

1. 研究目的

微生物を用いた環境水や工業排水等からの金属イオンの回収は、安全安価な技術として近年注目を集めている。研究代表者らは、微生物の中でもパン酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) に着目して、微生物吸着材としての開発を行ってきた。酵母は発酵醸造産業分野で広く用いられており、現在の流通から安価に大量確保することができ、廃棄有機物等を用いた培養から得ることも可能で、次の優れた特性を

有する。①大きさ 5 μm 程度の均質な球状材料で、自然沈降により溶液から容易に分離できる。②金属吸着場である細胞壁や核酸の含量が高い。③強固な細胞壁を持ち化学処理後も形態は維持される。④無機材料とは異なり、吸着後は燃焼による金属回収が可能である。⑤生分解性材料で多くの酵母は食経験があり安全である。近年のバイオテクノロジー分野の発展により、遺伝子組換え技術などを利用し、微生物細胞の改変が可能となった。酵母の細胞表面ディスプレイ

プレイ技術では、目的の異種タンパク質やペプチド等を酵母細胞壁のアンカータンパク質または断片と融合して発現し、細胞表面に提示することが可能である¹⁾。この技術を使用し、標的金属結合タンパク質やペプチドを表面発現させ、金属イオンの吸着を強化するバイオアブソープションのアプローチも取られてきた²⁾。これらのアプローチにより酵母細胞への金属吸着は改善されたが、その吸着量はイオン交換樹脂などの無機吸着剤(0.6~3 mmol/g)に比べて依然としてはるかに低かった。さらに、これらの生きた酵母吸着剤は、表示されたタンパク質やペプチドの損傷や細胞死を避けるために、温和な条件下で使用する必要があるなど、利用において制約が多い。

一方で、金属イオンの吸着回収の目的において、化学処理や熱的に変性した微生物の死菌は、生菌と比べていくつかの利点がある。細胞膜など金属イオン透過の障壁がないため、細胞表面だけでなく細胞内部でも吸着が可能となる。さらに、使用に合わせて長期間に渡って安定に保存することができる³⁾。死菌は栄養素を必要とせず、有毒な重金属による細胞毒性の影響を受けないため、種々の物理的および化学的な前処理方法により、吸着効率を向上させることも可能である⁴⁾。中でも、セルロースに対して報告があるリン酸化処理は、リン酸基が強い負電荷を有するため、カチオン性金属イオンの優れた生体吸着剤として期待されている⁵⁾。これまでパン酵母の死菌を化学的、熱的または磁氣的に改変し、有毒金属や放射性核種の除去や、貴金属の回収が試みられてきた⁶⁾。研究代表者らはこれまで元来優れた金属イオン吸着材である酵母をさらにリン酸化することで金属吸着効率を向上させ、金属イオン混合溶液からのレアアースイオンの選択的回収を達成してきた^{7,8)}。具体的には、全て10 ppmに揃えた4種の重金属イオンとレアアースイオンを含む溶液中から、pH条件を整えればレアアースイオンを選択的に回収できるということを実証した。これは陽イオンとなった時の正電荷が3価のレアアースイオンは強いいため、優先的に吸着された結果と考えられる。この溶液では重金属イオンのモル濃度の総和は、レアアースイオンの約6.5倍であった。

以上の結果を受けて、本研究ではこの現象の実用性を検証するために、海水や温泉水などの環境水中に含まれる微量レアアースイオンのリン酸化酵母を用いた選択的な濃縮と回収について検討した(図1)。

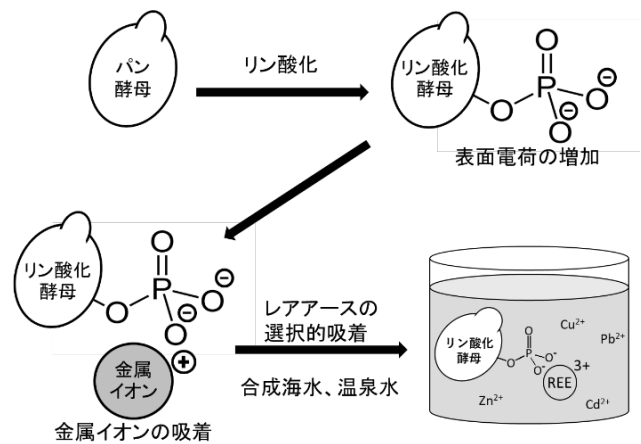


図1. パン酵母のリン酸化と、強い負電荷を利用した金属イオンの吸着回収

前半では合成海水を用いた実験を行った。海水の陽イオン組成を模して調製した溶液に、レアアースであるジスプロシウムイオン Dy³⁺を添加した合成海水から Dy³⁺の選択的回収を試みた。モル濃度に換算するとレアアースの175倍のナトリウムなどの典型元素が含まれている実験系となる。後半では、玉川温泉の実温泉水を吸着対象とした。大噴と呼ばれる源泉から得られた温泉水には、モル濃度に換算するとレアアースの約20000倍以上のその他の元素が含まれている。この実温泉水からのレアアースイオンの選択的濃縮と回収を試みた。

2. 研究方法

2.1 リン酸化酵母の作製

市販のドライイーストを純水に懸濁し、遠心分離によって酵母を回収する洗浄操作を繰り返し、添加物を取り除いた。次に70%エタノール中で2時間処理し、細胞固定を行い、再び純水で洗浄した。リン酸化反応には、でんぷんの改質剤として利用される食品添加物であるトリメタリン酸ナトリウム(Na₃P₃O₉)を用い、洗浄した酵母をトリメタリン酸ナトリウムが20%含まれる水溶液に懸濁し、温度を50°C、pHをNaOHにより12に制御して、一晚反応させた⁷⁾。反応後、サンプルを純水で洗浄した後に凍結乾燥し、得られた乾燥菌体をリン酸化酵母とした。またネガティブコントロールとして、洗浄ならびにエタノール固定までを行い、リン酸化反応を行わずに凍結乾燥した酵母を未処理酵母とした。

2. 2 作製したリン酸化酵母の特性解析

得られたリン酸化酵母のリン含有量を元素分析によって測定し、通常のパン酵母と比較した。また細胞表面のゼータ電位をゼータサイザーにより測定し、同様に比較した。

2. 3 リン酸化酵母を用いた合成海水からのレアアースイオンの選択的回収

実海水の成分を考慮し、各金属イオンの濃度を調整した。具体的には、 Na^+ を10000 ppm、 Mg^{2+} を1000 ppm、 K^+ と Ca^{2+} を500 ppmとし、そこに Dy^{3+} を500 ppmで添加した溶液をHCl濃度が0.0001~0.3 Mとなるよう調製した。これらの溶液2 mLにリン酸化酵母を10 mg/mLとなるように懸濁し、30°Cで10分間振盪した。3000 × g、10分間の遠心分離で回収した上清を Na^+ 測定用は1000倍に、 Mg^{2+} は100倍に、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Dy^{3+} は50倍に希釈し、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)で各イオン濃度を測定した。

上記の検討からHCl濃度は0.01 Mに決定した。さらに含まれる Dy^{3+} をより低濃度の5 ppmに調製した合成海水4 mLに、リン酸化酵母を2.5、5.0 mg/mLの濃度となるように懸濁した。これらの溶液を30°Cで10分間振盪した後に、3000 × g、10分間で遠心分離を行い上清を回収した。この溶液を1000倍希釈し、ICP-OESならびにICP-MSで各イオン濃度を測定し、 Dy^{3+} の選択的回収を評価した。

2. 4 リン酸化酵母を用いた実温泉水からのレアアースイオンの選択的回収

2. 4. 1 材料

玉川温泉は秋田県にあって、大噴と呼ばれる湧出口からpH 1.2と日本一の強酸性の温泉水が湧出しており、その中には微量ではあるがレアアースイオンが含まれていることが知られている。実験に用いた温泉水として、玉川温泉予約センターより大噴の源泉100%浴用温泉水を購入した。そして、この温泉水に含まれる各種金属イオン濃度を0.1 M HNO_3 で希釈しICP-MSで測定した。続いて、温泉水からレアアースイオンを選択的に回収するため、まずはpHの検討を行うこととした。強酸の溶液であるため、pHを中性側にシフトさせる目的で6 M NaOHを用いて、最終NaOH濃度が0.06~0.11 Mになるように温泉水を調製した。NaOHの濃度によっては、大量の沈殿が生じたため、溶液の沈殿を遠心分離によって取り除いた後に、ICP-MSを用いて上清の金属イオン濃度を測定した。また生じた沈殿を室温で風乾し、FE-SEMを用いてEDS分析を行った。

2. 4. 2 測定

上記の検討から、NaOH濃度は0.10 Mとした。NaOH濃度を0.10 Mとした温泉水50 mLを調製し、先に沈殿を3000 × g、10分間の遠心分離で除いたサンプルと沈殿を残したサンプル2種類を準備した。それぞれにリン酸基修飾酵母2 mg/mLとなるように懸濁して30°Cで3時間振盪し、3000 × g、10分間の遠心分離で沈殿を回収した。この沈殿を1 mLの0.1 MのHClに再懸濁し、30°Cで10分間振盪し吸着したイオンの脱離・沈殿の溶解を行った。最後に15000 × g、5分間遠心分離し、各段階で得られた上清を0.1 M HNO_3 で100倍に希釈しICP-MSで金属イオン濃度を測定した。

3. 研究結果

3. 1 作製したリン酸化酵母の特性評価

作製したリン酸化酵母のリン含有量を元素分析によって測定したところ、過去の報告と同様に約1 mmol/g DCWとなり、0.1 mmol/g DCW程度である未処理酵母と比較して、大きく増加していた。さらにゼータ電位に関しては、未処理酵母が-25 mV前後と通常の酵母細胞のゼータ電位と変わらないのに対して⁹⁾、リン酸化酵母では、約-45 mVと負電荷が大幅に増加されていた。以上の結果から、通常通り酵母のリン酸化処理が施されていることが確認できた。

3. 2 リン酸化酵母を用いた合成海水からのレアアースイオンの選択的回収

合成海水に種々の濃度HClを添加し、リン酸化酵母により吸着試験を行った結果を図2に示す。各金属イオンの吸着前の初期濃度は異なっていることから直接の比較は難しいが、全体的にHClの濃度が低い条件において吸着率が高い傾向が見られた。また、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Dy^{3+} は同じ500 ppmで添加されているが、HClが低濃度条件下では、吸着率は $\text{Dy}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ の順となっており、これはイオンの価数が増加するにつれて吸着率が高くなることを示している。HClの濃度が高くなるにつれて、2価の金属イオンである Ca^{2+} と Mg^{2+} の吸着率が低下する傾向が見られ、特にHClが0.01 Mの条件で急激に低下した。一方で、レアアースイオンである Dy^{3+} はHClの濃度が増加した条件でも高い吸着率を保っていたことから、その差は0.01 Mの時に最大となった。これらの結果から、0.01 M HClの条件で合成海水からのレアアースイオンの選択的回収を試みることにした。

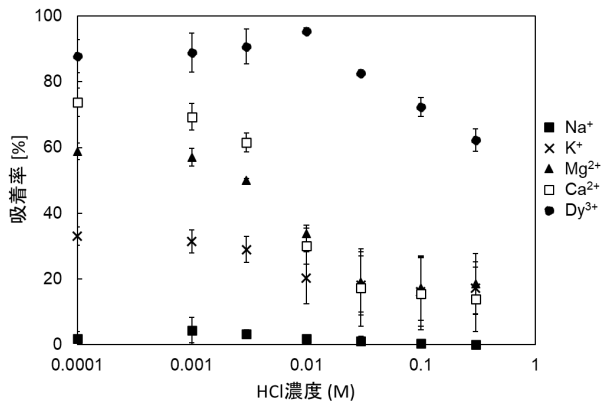


図 2. リン酸化酵母を用いた合成海水中からの金属イオン吸着における HCl 濃度の影響

Dy³⁺の濃度をより現実的な 5 ppm として合成海水に添加し、HCl 濃度を 0.01 M とした際のリン酸化酵母の吸着試験の結果を図 3 に示す。1 価の Na⁺と K⁺に関しては、ほとんど吸着が確認されず、リン酸化酵母の量を増やしてもその傾向は変わらなかった。一方で、2 価の Mg²⁺と Ca²⁺に関しては、10 から 20% 程度の吸着率を示し、酵母の量に応じて吸着率が増加する傾向が見られた。これらの結果に対して、Dy³⁺に関しては酵母が 2.5 mg/mL の条件では約 80% の吸着率を示し、他の 1 価と 2 価の金属イオンに対して選択的に吸着されていることが確認できた。さらに酵母量を 2 倍の 5.0 mg/mL とすると 100% 近い吸着率を示し、Dy³⁺の濃度は他の金属イオンと比べると 100 分の 1 以下であるにも関わらず、選択的に全量を回収可能であることが示された。さらに Dy³⁺以外のレアアースイオンとして、イッテルビウムイオン Yb³⁺についても同じ条件で吸着試験を行ったところ、同様の結果が得られた(データ省略)。これらの結果から、リン酸化酵母を用いた合成海水からの選択的吸着は、価数の違いに起因しておりレアアースイオン全般に適応可能であると考えられた。

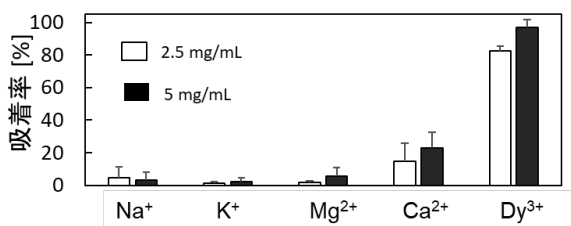


図 3. HCl を 0.01 M の濃度で添加した合成海水中からの各金属イオンの回収率

表 1. 玉川温泉水に含まれる各金属イオンの濃度

金属イオン種	濃度 [ppm]		
	測定値	文献値	参考文献
Mg ²⁺	37 ± 0	30–101	10)
Al ³⁺	181 ± 4	186	11)
Ca ²⁺	119 ± 2	96–227	10)
Fe ²⁺	80 ± 32	122	11)
La ³⁺	0.017 ± 0.006	0.02–0.07	12)
Ce ³⁺	0.048 ± 0.004	0.04	11)
Gd ³⁺	0.006 ± 0.002	0.01	11)
Dy ³⁺	0.012 ± 0.007	0.012	11)

3. 2. 1 リン酸化酵母を用いた温泉水からのレアアースの選択的回収

人工的に作製した金属イオンの混合液である合成海水から、リン酸化酵母を用いてレアアースイオンを選択的に吸着可能であることを明らかにした。次に実用的な観点から微量のレアアースが含まれる環境水として温泉水中から、リン酸化酵母を用いてレアアースを選択的に濃縮・回収することを試みた。秋田県にある玉川温泉は、大噴と呼ばれる湧出口から pH 1.2 と日本一の強酸性の温泉水が湧出し、その中には微量のレアアースが含まれていることが知られている。まずは、大噴の源泉に含まれる主な金属イオンの濃度について実際に測定し、文献値^{10)・12)}との比較を行った(表 1)。測定値と文献値はおおよそ一致し、Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺、Fe²⁺などの金属が数十 ppm 以上含まれ、特に Al³⁺が最も多く約 180 ppm となった。それに対して、レアアースイオンは、La³⁺が 0.02 ppm、Ce³⁺が 0.05 ppm、Gd³⁺と Dy³⁺が 0.01 ppm 程度となっており、かなり微量であることが確認された。

そこでまずは強酸性の温泉水に NaOH を添加し、pH を上昇させることで過剰に含まれる金属イオンを水酸化物の沈殿物に反応させ、取り除く前処理を試みた。図 4 に NaOH 濃度が 0.08 から 0.11 M となるように温泉水に添加した際の pH と、沈殿を取り除いた上清中のレアアースイオンの残存率を示す。NaOH 濃度が 0.09 M までは、レアアースイオンはほとんど残存していたが、0.10 M で減少しはじめ、0.11 M では 80% 以上が沈殿として取り除かれた。Mg²⁺と Ca²⁺に関しては、レアアースイオンと同様に 0.10 M ではほとんど残存し、取り除くには 0.11 M 以上の添加が必要であることがわかった一方で、Al³⁺と Fe²⁺に関しては、0.10 M で 70% が取り除

かれていた(データ省略)。この結果は、生じた沈殿を EDS で分析した結果、主成分が Al, Fe, Si であったことから裏付けられた。Al³⁺は三価であり、リン酸化酵母を用いてレアアースを選択的に回収する際に、最も競合することから、Al³⁺が優先的に取り除ける前処理条件として、NaOH を 0.10 M の濃度で添加することにした。

続いて遠心分離により沈殿を取り除いた上清に 2 mg/mL の濃度でリン酸化酵母を添加し、金属イオンの吸着率を評価した。本実験では微量を分析するため ICP-MS を用いて測定したが、La³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺の濃度がとても低いため、測定の誤差がやや大きくなっている(図 5a)。ここで、多くの金属イオンは 40%程度の吸着率となったが、Mg²⁺と Ca²⁺に関してはほとんど吸着が確認されず、NaOH による前処理で取り除けなかった Mg²⁺と Ca²⁺を吸着の段階で分離することができた。続いて、金属イオンが吸着したリン酸化酵母を 0.1 M の HCl で処理することにより脱離させ、金属イオンを回収した(図 5b)。多くの金属イオンは 50%以上の脱離率だったが、Al³⁺は 35%程度と低く、Fe²⁺はほとんど脱離されなかった。この結果から、脱離の段階で Fe を取り除くことができた。以上の吸着と脱離の工程を経て、算出された各金属イオンの回収率を図 5c に示す。レアアースイオンがすべて 20%を超えているのに対して、その他の金属イオンは 5%以下となっていた。また、温泉水の原水と回収された最終溶液に含まれる各金属イオンの濃度比を算出したところ、レアアースイオンがすべて 10 倍を超えているのに対して、その他の金属イオンは 3 倍以下となっていたことから、温泉水からのレアアースイオンの選択的な濃縮に成功したことが示された(図 5d)。

以上の結果を受けて、リン酸化酵母を用いた玉川温泉水からのレアアースイオンの最適な回収フローを図 6 にまとめる。玉川温泉水の源泉に対して、pH 調整による前処理を行い、リン酸化酵母による金属イオンの吸着の後、HCl 溶液で脱離させたところ、微量レアアースイオンの選択的濃縮が可能となった。

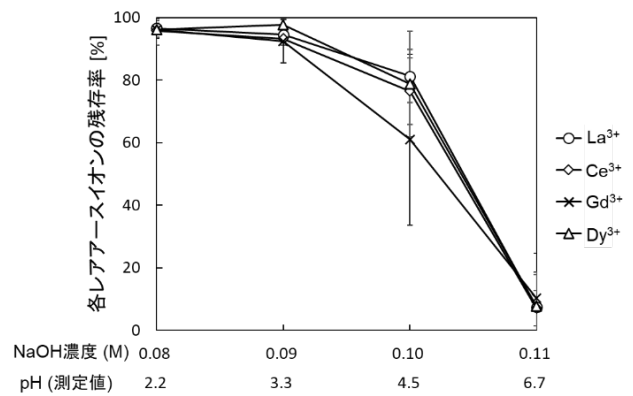


図 4. 玉川温泉水を種々の NaOH 濃度に調整し、生じた沈殿を除いた後の各レアアースイオンの残存率

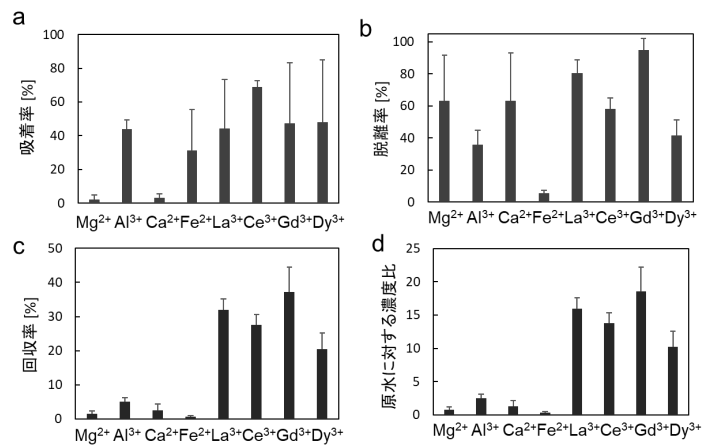


図 5. リン酸化酵母を用いた玉川温泉水からのレアアースイオンの選択的吸着回収

- (a) 0.1 M の NaOH 濃度に調整し、沈殿を除いた上清に対する各金属イオンの吸着率。
- (b) 吸着した金属イオンを 0.1 M の HCl 溶液中で脱離させた際の脱離率
- (c) 吸着と脱離の結果から算出した回収率。
- (d) 脱離した溶液に含まれる各金属イオン濃度の温泉水原水に対する比。

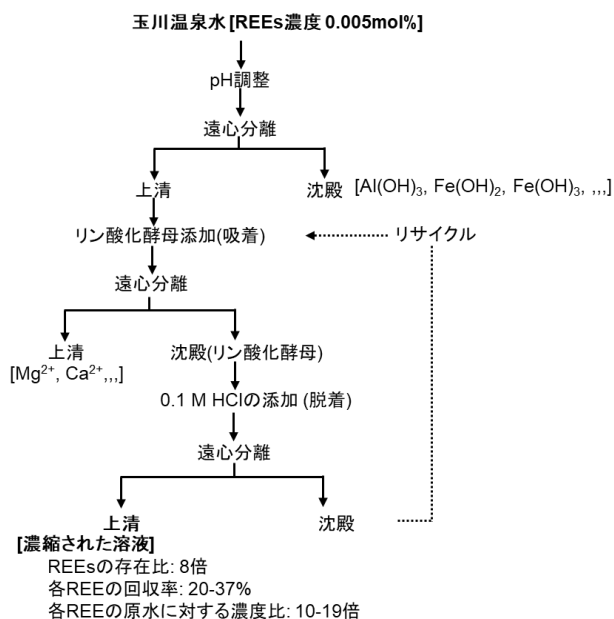


図 6. リン酸化酵母を用いて玉川温泉水からレアアースイオンを選択的に濃縮・回収するフロー

4. 考察

先行研究で示されていたリン酸化酵母のレアアースイオン選択的吸着を環境水で実証するために、合成海水と温泉水を用いて実験を行った。合成海水の実験では、HCl 添加濃度を最適化し、3 価のレアアースに選択的な吸着を示す条件を作り出すことで、微量しか含まれていないレアアースイオンを優先して吸着することに成功した。過去の研究において、細菌の表面に存在するリン酸基がレアアースイオンと表面錯体を形成し、特異的な吸着を引き起こすとの報告が存在するため¹³⁾、リン酸化酵母によるレアアースイオンの選択的吸着に関しては、価数の違いだけではなく吸着機構が存在すると考えられる。ハイテク産業のビタミンとして自動車産業、電子産業を始めとした幅広い分野で使われているレアアースの資源確保は、国家戦略的にも優先される課題である。近年、日本近海の高濃度堆積物中からレアアースが高濃度に存在することがわかってきており、海水からレアアースを分離する必要性が生じる可能性が高まっている。今回は合成海水を用いた実験系ではあるが、低濃度のレアアースの優先的な回収が可能であることを実証できた。

また実温泉水においては、吸着の前処理として NaOH 添加濃度を最適化することで、多量に含まれる Al や Fe の

金属イオンを優先的に水酸化物として沈殿除去できることを明らかにした。前処理を行った溶液に対して、リン酸化酵母を添加することでレアアースを選択的に吸着することができた。さらに少量の酸で脱離させたところ、レアアースのみ 10 倍以上に濃縮することに成功した。これらの結果はリン酸化酵母の実用性をより強力に証明する結果である。リン酸化酵母は 3 価の金属イオンへの選択性が顕著であり、価数に応じて吸着しやすくなるという特徴をうまく活用すれば、他の金属イオンの選択的回収へも応用できる可能性がある。以上、リン酸化酵母は低コストで安全な金属イオン回収系を提案するものである。

5. 今後の課題

廃液に含まれる金属除去や有価金属回収といったプロセスは、できるだけコストをかけないことが望まれている。安価な材料であるリン酸化酵母であるが、これまでの検討から吸着した金属イオンの脱離後に再利用した場合は吸着量が減少するといった問題点が明らかとなっている。この対策としては、脱離条件を緩和するもしくは吸着力が低下した酵母に再びリン酸基を修飾し再生するという検討を進め、再利用性を高めることも重要と考えている。また現在は、吸着後は遠心分離により酵母を溶液から回収しているが、工業スケールでの実用性を考えた時には連続的な反応が望ましい。これに対して、酵母の膜分離などの対応を検討しているが、吸着率が低下するなどの新たな問題が生じている。今後は、適切な担体にリン酸化酵母を固定するなど別のアプローチから、連続反応への応用に取り組む必要がある。

6. 文献

- Li, P.S., and Tao, H.C., Cell surface engineering of microorganisms towards adsorption of heavy metals. *Critical Reviews in Microbiology*, 41(2):140-149 (2015). <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/1040841X.2013.813898>
- Kuroda, K., and Ueda, M., Engineering of microorganisms towards recovery of rare metal ions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87, 53-60 (2010). <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-010-2581-8>
- Machado, M.D., Janssens, S., Soares, H.M.V.M., and Soares, E.V., Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: advantages of using dead biomass. *Journal of Applied Microbiology*, 106(6):1792-804 (2009). <https://enviromicro-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2672.2009.04170.x>

4. De Rossi, A. et al. Chromium (VI) biosorption by *Saccharomyces cerevisiae* subjected to chemical and thermal treatments. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 19179-19186 (2018).
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-018-2377-4>
5. Inoue, H., Baba Y., and Tshako, M., Phosphorylation of cellulose with cyclo-triphosphate. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 43(3) 677-678 (1995).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/cpb1958/43/4/43_4_677/_article
6. Wang, J., and Chen, C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, 24, 427-451 (2006).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975006000401?via%3Dihub>
7. Ojima, Y., Kosako, S., Kihara, M., Miyoshi, N., M., Igarashi, K., and Azuma, M., Recovering metals from aqueous solutions by biosorption onto phosphorylated dry baker's yeast. *Scientific Reports*, 9(1):225 (2019).
<https://www.nature.com/articles/s41598-018-36306-2>
8. Ojima, Y., Kihara, M., Yoshida, M., Igarashi, K., Yoshida, T., and Azuma, M., Mineralization induced by phosphorylated dry baker's yeast. *PLoS One*, 15 (9), e0239774 (2020).
<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0239774>
9. Thonart, P., Custinne, M., and Paquot, M., Zeta potential of yeast cells: application in cell immobilization. *Enzyme and Microbial Technology*. 4, 191-194 (1982).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141022982901168>
10. Yoshitake, Y., Variation in the chemical composition of Obuki Spring, Tamagawa Hot Springs (1951–2000). *Geochemical Journal*. 37 (6), 649–662 (2003).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/geochemj1966/37/6/37_6_649/_article/-char/en
11. Haga, K., Bessho, M., Gandhi, M.R., and Shibayama, A., A study of enrichment process of rare earth elements from Tamagawa Hot Spring Water. *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. 20 (1), 87–91 (2014).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/ijmsmer/20/1/20_87/_article/-char/ja/
12. Sanada, T., Takamatsu, N., Yoshiike, Y., Imahashi, M., and Higuchi, H., The long-term variations of rare earth element contents in Tamagawa Hot Spring waters, Akita prefecture. *Japanese Journal of Limnology*. 63 (2), 135–145 (2002).
https://gbank.gsj.jp/geolis/geolis_link/200209515/ja
13. 高橋嘉夫, 近藤和博, レアアースの最新技術動向と資源戦略, バクテリアおよびDNA 関連物質によるレアアースの分離回収, CMC 出版, (2011)

Selective Recovery of Rare Earths from Environmental Water Using Phosphorylated Yeast

Yoshihiro Ojima

Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University

Summary

In previous research, a metal-adsorbing yeast with chemically modified phosphate groups (Phosphorylated yeast) was developed. Phosphorylated yeast achieved selective recovery of rare earth ions from a metal ion mixed solution. Therefore, in this study, in order to verify the practicality of this phosphorylated yeast, we investigated the selective concentration and recovery of rare earth ions contained in environmental waters such as seawater and hot spring water. Phosphorylated yeast was created by reacting commercially available baker's yeast with cyclo-triphosphate. In an adsorption experiment using synthetic seawater, 5 ppm of the rare earth dysprosium ion Dy^{3+} was added to a solution prepared to simulate the cation composition of seawater (Na^+ 10,000 ppm, Mg^{2+} 1,000 ppm, K^+ and Ca^{2+} 500 ppm). Selective recovery of Dy^{3+} from synthetic seawater was examined using phosphorylated yeast. It was revealed that when hydrochloric acid was added to synthetic seawater to a concentration of 0.01 M, other metal ions were not adsorbed and only Dy^{3+} was adsorbed to phosphorylated yeast due to the difference in valence. Furthermore, by increasing the amount of phosphorylated yeast, we were able to selectively recover the whole amount of Dy^{3+} from synthetic seawater. Next, rare earth ions contained in the Tamagawa hot spring water were targeted for adsorption. Hot spring water contains Al^{3+} and Fe^{2+} , which are approximately 20,000 times more concentrated than rare earths in terms of molar concentration. A part of Al^{3+} and Fe^{2+} was removed as a precipitate after pH adjustment while 60-80% of rare earth ions remained in the solution. When pretreated hot spring water was adsorbed using phosphorylated yeast, in addition to rare earths such as Dy^{3+} and La^{3+} , remaining Al^{3+} was also adsorbed at the same time. When we desorbed metal ions from the adsorbed yeast using hydrochloric acid, only rare earth ions were desorbed with high efficiency. Therefore, rare earth ions could be concentrated 10-19 times with a recovery of 20-37%. It was strongly suggested that phosphorylated yeast is a practical microbial adsorbent, as selective adsorption and concentration were achieved even in environmental water, which has a low concentration of target metal ions.